

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349704

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 J 5/18	C E T	C 0 8 J 5/18 C E T
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04
33/04		33/04
53/00		53/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-164603

(22) 出願日 平成10年(1998)6月12日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 比留間 隆

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
株式会社長浜工場内

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
株式会社長浜工場内

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリスチレン系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた収縮仕上がり性を有し、かつフィルム剛性、自然収縮性が優れているポリスチレン系熱収縮性フィルムを提供する。

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなる1種または2種類以上のブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を主成分として配合してなる混合樹脂において、該混合樹脂の損失弾性率(E'')を測定すると、-50℃から70℃の温度範囲内に少なくとも1つのピークが存在するとともに、該混合樹脂を延伸してなるフィルムにおいて、80℃×10秒での熱収縮率が少なくとも一方向において10%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなる1種または2種類以上のブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を主成分として配合してなる混合樹脂において、該混合樹脂の損失弾性率（ E'' ）を測定すると、 -50°C から 70°C の温度範囲内に少なくとも1つのピークが存在するとともに、該混合樹脂を延伸してなるフィルムにおいて、 $80^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒での熱収縮率が少なくとも一方向において10%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

【請求項2】 請求項1記載のビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなる少なくとも1種のブロック共重合体において、損失弾性率（ E'' ）を測定すると、 -50°C から 70°C の温度範囲内に少なくとも1つのピークが存在することを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

【請求項3】 延伸フィルムの引張弾性率が $160\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項2記載の熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3記載の混合樹脂に、可塑剤及び／又は粘着付与樹脂を1～10重量部の範囲で添加したことを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に好適な特性を有する熱収縮性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】収縮包装や収縮結束包装、あるいはプラスチック容器の収縮ラベル、ガラス容器の破壊飛散防止包装やキャップシールなどに広く利用される熱収縮性フィルムの材質としては、ポリ塩化ビニル（PVC）が最もよく知られている。これは、PVCから製造された熱収縮性フィルムが、機械強度、剛性、光学特性、収縮特性等の実用特性、およびコスト性も含めて、ユーザーの要求を比較的広く満足するからである。しかしながら、PVCは熱収縮性フィルムとしての優れた実用特性とコスト性を有しているものの、廃棄後燃焼すると塩化水素等を含んだガスを発生し焼却炉を損傷し易い等の点から、近年PVC以外の材料が要望されるようになってきた。

【0003】このようなPVC以外の材料の一つとして、スチレンーブタジエンブロック共重合体（以下「SBS」と表記することがある）を主たる材料とするポリスチレン系熱収縮性フィルムが提案され使用されているが、このポリスチレン系フィルムは、PVCフィルムに比べ、収縮仕上がり性は良好なものの、自然収縮（常温よりやや高い温度、例えば夏場においてフィルムが本来

の使用前に少し収縮してしまうこと）率が高い等の問題を有している。また、フィルムの弾性率がPVCフィルムに比較すると低いため、フィルムの厚みを厚くせざるを得なくコスト性が悪くなるという問題があった。

【0004】さらに、低温収縮性をフィルムに付与するためにブタジエン量を増やしたり、可塑剤等を添加した場合、低温収縮性は付与できるもののそれにともない自然収縮性が悪化する等の問題点があった。このため、収縮仕上がり性は良好でありかつ低温収縮性に優れフィルムの腰が強く、しかも自然収縮が少ないポリスチレン系の熱収縮フィルムが求められていた。

【0005】そのため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の配合樹脂を延伸したフィルムが特開昭61-25819号（登録1671483号）や特開平5-104630号にて提案されている。このようなフィルムは、SBSフィルムの欠点である自然収縮性を低減させ、さらにフィルムの腰が強くなるという特徴を有しているものの、耐衝撃性や収縮仕上がり性が不十分であることが分かった。また特開平10-58540号公報に記載されているように該配合樹脂の損失正接のピーク温度の範囲によって良好なフィルムになることが提示されている。しかしながら、該公報で規定されている弾性率特性では耐衝撃性は改良されるものの、十分な収縮仕上がり性が得られないことが分かった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を配合してなる混合樹脂において、該混合樹脂に特定の弾性率特性を付与させることによって、上記の問題を解決することができることを見出したものであって、本発明の要旨は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなる1種または2種類以上のブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を主成分として配合してなる混合樹脂において、該混合樹脂の損失弾性率（ E'' ）を測定すると、 -50°C から 70°C の温度範囲内に少なくとも1つのピークが存在するとともに、該混合樹脂を延伸してなるフィルムにおいて、 $80^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒での熱収縮率が少なくとも一方向において10%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルムにある。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明フィルムのビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなる1種または2種類以上のブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を配合してなる混合樹脂におい

て該混合樹脂の損失弾性率(E'')を測定すると、 -50°C から 70°C の温度範囲に少なくとも1つのピークが存在することにより良好な収縮仕上がり性を持ったフィルムが得られる。

【0008】本発明フィルムの損失弾性率のピークが -50°C ～ 70°C の温度範囲に少なくとも1つ存在すれば、上記温度範囲以外に複数のピークが存在しても良い。例えば上記範囲内に1つピークが存在し、さらに -50°C 以下に1ピーク、 70°C 以上に1ピーク存在しても良い。

【0009】ここで述べる損失弾性率のピーク温度とは粘弾性スペクトロメーターVES-F3(岩本製作所(株)製)を用い、振動周波数10Hz、昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、測定温度 -120°C から 130°C の範囲で貯蔵弾性率(E')と損失弾性率(E'')を測定し、損失弾性率(E'')の温度依存曲線が極大値を与える温度のことである。

【0010】上記構成の混合樹脂に損失弾性率のピークを特定範囲に持たせるには、構成する各樹脂の少なくとも1種の樹脂に同じような特性を持たせることが非常に重要である。従って、本フィルムを構成する樹脂の少なくとも1種に損失弾性率のピークが -50°C ～ 70°C の温度範囲内に持っているビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体であることが重要となる。

【0011】このような特性を満足するビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素ブロックとは、スチレン系炭化水素ブロックであり、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等の単独重合体、それらの共重合体及び/又はスチレン系炭化水素以外の共重合可能なモノマーをブロック内に含む共重合体等がある。また、共役ジエン系炭化水素により構成される共役ジエン系炭化水素ブロックには、例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の単独重合体、それらの共重合体及び/又は共役ジエン系炭化水素以外の共重合可能なモノマーをブロック内に含む共重合体がある。

【0012】このブロック重合体のスチレン系炭化水素の含有量は特に限定されないが、スチレン系炭化水素の含有量は60～90重量%の範囲にあることが一般的である。本発明において最も好適に用いられる樹脂の組成はスチレン系炭化水素がスチレンであり、共役ジエン系炭化水素がブタジエンのいわゆるスチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBS)である。

【0013】該スチレン-ブタジエンブロック共重合体の損失弾性率のピーク温度は -50°C ～ 70°C の範囲に少なくとも1つ存在することが重要であるため、2つ以上あっても構わないが、本発明フィルムを構成する混合樹脂に特定の損失弾性率特性を付与させるため、好ましく

は -30°C ～ 60°C 、より好ましくは -10°C ～ 55°C 、さらに好ましくは 0°C ～ 40°C の範囲に明確なメインピークがあることが重要である。

【0014】このスチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBS)において上記損失弾性率特性を満たすためには重合過程において重合調整する必要がある。スチレン-ブタジエンブロック共重合体においてビュアブロックの場合 -90°C 付近と 110°C 付近の2個所にそれぞれブタジエンブロック、スチレンブロックに起因する損失弾性率のピークが存在する。また、各スチレンおよびブタジエンブロックにブタジエン成分およびスチレン成分を導入したランダムブロックになると損失弾性率の各ピークは低温側のピークは高温側へ、高温側のピークは低温側へそれぞれシフトする。

【0015】従って、ブロックの共重合過程を調整することによって、2つのピークをより近づけることにより、 -50°C ～ 70°C の範囲に1つの損失弾性率のピークをもつポリマーを合成させることが可能となる。その一例を以下に示す。通常にスチレンまたはブタジエンの一部を仕込んで重合を完結させた後、スチレンモノマーとブタジエンモノマーの混合物を仕込んで重合反応を続行させる。このようにすると重合活性の高いブタジエンの方から優先的に重合し、最後にスチレンの単独モノマーからなるブロックが生じる。例えば先ず、スチレンを単独重合させ、重合完結後、スチレンモノマーとブタジエンモノマーの混合物を仕込んで重合を続行させるとスチレンブロックとブタジエンブロックとの間にスチレン・ブタジエンモノマー比が次第に変化するスチレン・ブタジエン共重合体部位をもつスチレン-ブタジエンブロック共重合体を得られる。この様な部位を持たせることによって上記損失弾性率特性をポリマーを得ることも可能となるのである。

【0016】上記のような粘弾性特性を持った樹脂を少なくとも1種配合することによって本発明フィルムは良好な収縮仕上がり性を得ることが出来るのである。次に本発明フィルムの構成樹脂であるビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体について説明する。配合することによって熱収縮フィルムとして十分な特性を満足させるビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体のビニル芳香族炭化水素とは、スチレン系炭化水素であり、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等がある。

【0017】また、脂肪族不飽和カルボン酸エステルとは、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等を用いることができる。ここで上記(メタ)アクリレートとはアクリレート及び/又はメタクリレートを示している。本発明において最も好適に用いら

れる樹脂のビニル芳香族炭化水素はスチレンであり、脂肪族不飽和カルボン酸エステルはブチル(メタ)アクリレート(以下「BA」と表記する)である。

【0018】本発明フィルムの剛性(弾性率)および耐自然収縮性はこの樹脂を配合することによって付与される。剛性のあるスチレン系樹脂としてはポリスチレンが挙げられるが、このポリスチレン樹脂は非常に高いビカット軟化温度を有しているためBAを共重合することによってビカット軟化温度を調整することによって熱収縮フィルムに非常に適した樹脂となるのである。しかし該樹脂は重要なフィルムの腰や耐自然収縮性を付与させる反面、硬くて脆い性質がある。そのため該樹脂を単独で熱収縮フィルムとして使用することは非常に困難である。上記特性を付与したビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体を少なくとも1種以上配合することによって、強い腰をもち、耐自然収縮性に優れ、かつ収縮仕上がりが良好なフィルムを得ることが出来る。

【0019】スチレンとBAの共重合比は使用用途によって適宜調整されるが一般的にはスチレンが98~50重量%、より好ましくは95~75重量%の範囲がよい。スチレンが50重量%未満ではビカット軟化温度は低下するが配合後のフィルムの剛性を付与させる役目を果たせなくなり、また98重量%を越えるとビカット軟化温度が高すぎ配合フィルムの収縮性、特に低温収縮性が失われるという問題がある。

【0020】本発明フィルムは損失弾性率特性を満たしていれば、上記に示した特定の損失弾性率を持ったビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体以外の重合体を配合しても良い。

【0021】その重合体としては相溶性等、配合することによる効果が明確に現れるということより、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体が好ましい。特にスチレン-ブタジエンブロック共重合体がより好ましい。この場合のSBS樹脂としては損失弾性率のピークについての規定は特に必要がない。しかし、本発明フィルムにより耐破断性を付与させるために-30℃以下および50℃以上に各1つ以上のピークを持つ樹脂がより好ましい。

【0022】上記損失弾性率のピーク温度特性をもつSBSポリマー、主にスチレン-ブタジエンランダムブロックポリマーがブタジエンの耐破断性を向上させる効果が明確に発現されることより好ましい。

【0023】また、必要に応じてスチレン-ブタジエン共重合体混合物体以外にもスチレン系重合体を配合することもできる。本発明において最も好適に用いられるスチレン系重合体はポリスチレン(GPPS)である。収縮仕上がり性、低温収縮性を低下させない範囲でポリス

チレンを混合することによってフィルムの更なる剛性の向上も期待できる。

【0024】本発明フィルムにおいてビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなる1種または2種類以上のブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を配合してなる混合樹脂の配合量はフィルム全体の50重量%以上、より好ましくは70重量%以上あることが好ましい。上記混合樹脂が50重量%未満では、本フィルムに上記に示した特性を付与させることが困難となるからである。

【0025】本発明フィルムは特定の損失弾性率特性を付与するのと同様に、延伸フィルムの引張弾性率が160kgf/mm²以上であることが好ましい。この引張弾性率特性を付与させるためには本発明配合が必要となる。現在SBSを主体とした熱収縮性フィルムの弾性率は150kgf/mm²程度が一般的で、収縮フィルムをボトルに挿入する場合に折れない必要があること等により厚みは60μm程度は必要とされている。従ってフィルムの剛性の指標となる引張弾性率を160kgf/mm²以上と高くすることによってフィルムを60μm以下、好ましくは55μm以下にすることが可能となる。

【0026】さらに製品用途に応じて本発明フィルムに低温収縮性を付与させる目的で上記樹脂100重量部に対して可塑剤及び/又は粘着付与樹脂を1~10重量部、さらに好ましくは2~8重量部添加することが可能である。可塑剤もしくは粘着付与樹脂の量が1重量部未満では可塑化が十分達成されず、低温収縮性を添加によって発現させる効果が得られ難く、可塑剤もしくは粘着付与樹脂の量が10重量部を越えると溶融粘度の低下等により良好なフィルムを得ることが難しくなる。上記可塑剤としては以下のものを例示することができる。

【0027】a) ジオクチルセバケート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート等の脂肪族エステル系、b) ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等の芳香族エステル系、c) ポリ(1,4-エチレンアジペート)、ポリ(1,4-エチレンサクシネート)等の脂肪族ポリエステル系、d) トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル系。また、粘着付与樹脂としては以下のものを例示することができる。

【0028】a) ロジン、変成ロジン、重合ロジン、ロジングリセリンエステル等のロジン系、b) αピネン重合体、βピネン重合体、ジペンテン重合体、テルペナーフェノール重合体、αピネン-フェノール共重合体等のポリテルペン系樹脂、c) シクロペンタジエン-イソブレン-(1,3-ペンタジエン)-(1-ペンテン)の

共重合体、(2-ペンテン)-ジシクロペンタジエンの共重合体、1、3-ペンタジエン主体の樹脂等のC₅系石油樹脂、d) インデン-スチレン-メチルインデン- α -メチルスチレン共重合体等のC₈、C₁₀系のタール系石油樹脂、e) ジシクロペンタジエン主体の樹脂等のDCPD系石油樹脂、およびa)～e)の部分水添品や完全水添品。

【0029】また、以上の可塑剤もしくは粘着付与樹脂は1種又は2種以上混合して用いてもよい。特に透明性と低温収縮性等の収縮特性の改良効果とのバランスから可塑剤としては、フタル酸系、ポリエステル系の可塑剤が、粘着付与樹脂としては、重合度200以下の水添テルペン樹脂、および同じくC₆系水添石油樹脂が好適に使用される。

【0030】また、本発明のフィルムでは、上記に示した可塑剤もしくは粘着付与樹脂以外にも目的に応じて各種の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、無機フィラー等を各用途に応じて適宜添加できる。

【0031】つぎに本発明フィルムの製造方法を具体的に説明するが、下記製造方法には限定されない。上記内容で配合されたポリスチレン系樹脂を押出機によって溶融させ、押出す製造方法が一般的である。押出に際しては、Tダイ法、チューブラ法などの既存のどの方法を採用してもよい。溶融押出された樹脂は、冷却ロール、空気、水等で冷却された後、熱風、温水、赤外線、マイクロウェーブ等の適当な方法で再加熱され、ロール法、テンター法、チューブラ法等により、1軸または2軸に延伸される。

【0032】延伸温度はフィルムを構成している樹脂の軟化温度や熱収縮性フィルムの要求用途によって変える必要があるが、概ね60～130℃、好ましくは80～120℃の範囲で制御される。延伸倍率は、フィルム構成組成、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態に応じて1.5～6倍の範囲で適宜決定される。また、1軸延伸にするか2軸延伸にするかは目的の製品の用途によって決定される。

【0033】また、延伸した後フィルムの分子配向が緩和しない時間内に速やかに、当フィルムの冷却を行うことも、収縮性を付与して保持する上で重要な技術である。

【0034】本発明フィルムは80℃×10秒の熱収縮率が少なくとも一方向において10%以上であることが好ましい。収縮率が10%未満の場合、収縮フィルムとして実用的な機能を発揮しづらい。

【0035】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例に示す測定値および評価は次のように行った。ここで、フィルムの流れ方向をMD、その直交方向をTDと記載した。

【0036】1) 熱収縮率

フィルムを、MD100mm、TD100mmの大きさに切り取り、80℃の温水バスに10秒間浸漬し収縮量を測定した。熱収縮率は、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

【0037】2) 低温収縮性

フィルムを、MD100mm、TD100mmの大きさに切り取り、70℃の温水バスに10秒間浸漬し、TD方向の収縮量を測定した。収縮率は、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

【0038】3) 収縮仕上がり性

10mm間隔の格子目を印刷したフィルムをMD100mm×TD298mmの大きさに切り取り、TDの両端を10mm重ねて溶剤等で接着し円筒状にした。この円筒状フィルムを、容量1.5リットルの円筒型ペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ3mの収縮トンネル中を回転させずに、10秒間で通過させた。吹き出し蒸気温度は99℃、トンネル内雰囲気温度は90～94℃であった。

【0039】フィルム被覆後、発生したシワ、アバタ、歪みの大きさおよび個数を総合的に評価した。評価基準は、シワ、アバタ、格子目の歪みがなく密着性が良好なものを(◎)、シワ、アバタ、格子目の歪みがほとんどなく密着性も実用上問題のないものを(○)、シワ、アバタ、格子目の歪みが若干あるか、収縮不足が若干目立つものを(△)、シワ、アバタ、格子目の歪みがあるか、収縮不足が目立ち実用上問題のあるものを(×)とした。

【0040】4) 自然収縮率

フィルムをMD100mm×TD1000mmの大きさに切り取り30℃の雰囲気恒温槽に30日間放置し、TD方向の収縮量を原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

【0041】5) フィルム引張弾性率(E)

MD方向において、雰囲気温度23℃、チャック間を300mmとして、幅が5mmのフィルム試験片を引張速度5mm/分で引張試験を行い、引張応力-歪み曲線を作成した。引張弾性率は引張応力-歪み曲線の始めの直線部分を用いて、次式によって計算した。

【0042】 $E = \sigma / \epsilon$

E: 引張弾性率

σ : 直線上の2点間の単位面積(引張試験前のサンプルの平均断面積)当たりの応力の差

ϵ : 同じ2点間の歪みの差

【0043】6) 損失弾性率(E')

粘弾性スペクトロメーターVES-F3(岩本製作所(株)製)を用い、振動周波数10Hz、昇温速度1℃/分、測定温度-120℃から130℃の範囲で測定した。なお測定はフィルムを構成する樹脂を0.5mm厚みのシートを押出機にて押出し、縦方向と横方向の測定

値の平均値を採用した。なお、延伸フィルムを数枚重ね合わせ、熱プレスにて0.5mm厚のシートを製作し測定しても構わない。

【0044】〔実施例1〕スチレン82重量%とブタジエン18重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-55℃および30℃）30重量%、スチレン75重量%とブタジエン25重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-35℃および104℃）40重量%、スチレン82重量%とブチルアクリレート18重量%とからなる共重合体30重量%の混合樹脂を押出機で熔融押し出し、溶融体をキャストロールで冷却し総厚み300μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを105℃の温度の雰囲気の中で延伸設備内でTD方向に5.5倍延伸して、約54μmの熱収縮性フィルムを得た。

【0045】〔実施例2〕スチレン82重量%とブタジエン18重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-55℃および30℃）40重量%、スチレン80重量%とブタジエン20重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-82℃および109℃）30重量%、スチレン82重量%とブチルアクリレート18重量%とからなる共重合体30重量%の混合樹脂とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。

【0046】〔実施例3〕スチレン82重量%とブタジエン18重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-55℃および30℃）35重量%、スチレン75重量%とブタジエン25重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-35℃および104℃）30重量%、スチレン82重量%とブチルアクリレート18重量%とからなる共重合体30重量%、ポリスチレン樹脂5重量%の混合樹脂とし、延伸温度を110℃とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。

【0047】〔実施例4〕スチレン82重量%とブタジエン18重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-55℃および30℃）50重量%、スチレン82重量%とブチルアクリレート18重量%と

からなる共重合体50重量%の混合樹脂とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。

【0048】〔実施例5〕実施例1と同様な混合樹脂にジオクチルフタレート（DOP）を3部添加し、延伸温度を102℃とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。

【0049】〔比較例1〕スチレン80重量%とブタジエン20重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-82℃および109℃）50重量%、スチレン82重量%とブチルアクリレート18重量%とからなる共重合体50重量%の混合樹脂とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。このフィルムは自然収縮性、フィルム弾性率は良好ものの、十分な収縮仕上がり性を得ることが出来なかった。

【0050】〔比較例2〕スチレン82重量%とブチルアクリレート18重量%とからなる共重合体とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。このフィルムは自然収縮性、フィルム弾性率は良好ものの、耐破断性および収縮仕上がり性において実用上問題を生じた。

【0051】〔比較例3〕スチレン82重量%とブタジエン18重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-55℃および30℃）50重量%とスチレン75重量%とブタジエン25重量%とからなるブロック共重合体（損失弾性率のピーク温度：-35℃および104℃）50重量%の混合樹脂とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。このフィルムは収縮仕上がり性はほぼ良好であったが、フィルム弾性率、自然収縮性において実用上問題を生じた。

【0052】〔比較例4〕実施例1と同様な混合樹脂とし、延伸温度を135℃とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性フィルムを得た。このフィルムは80℃×10秒の収縮率が10%以下となり、収縮トンネル内の蒸気温度を調整しても収縮仕上がり性に実用上問題を生じた。

【0053】

【表1】

表1

	E ^o ピーク温度	延伸温度	収縮率 (%)		自然収縮	耐破断性	フィルム 弾性率	収縮仕上 がり性
			70℃	80℃				
実施例1	-35/25/84	105	10	29	0.44	◎	177	◎
実施例2	-80/28/88	105	6	31	0.32	○	171	◎
実施例3	-30/20/90	110	5	29	0.47	◎	187	◎
実施例4	/30/88	105	6	30	0.45	○	188	◎
実施例5	-34/24/82	102	14	38	0.49	○	169	◎
比較例1	-82/83	105	2	38	0.49	◎	185	×
比較例2	81	105	2	41	0.39	×	210	×
比較例3	-35/28/104	105	8	33	1.88	△	135	○
比較例4	-35/25/84	135	1	9	0.35	△	179	×

「E^o ピーク温度」は損失弾性率-温度曲線において極大値を示す温度である。

【0054】表1より実施例1乃至5についてみると、本件記述の原料組成に即し、損失弾性率のピークが規定範囲内にある場合は、熱収縮性フィルムとして優れた収縮仕上がり性を有し、かつ低い自然収縮性、高い弾性率を有していることが分かる。一方、比較例1～3のように原料組成もしくは損失弾性率のピーク温度が規定範囲以外のフィルムでは収縮仕上がり性、弾性率、自然収縮性のいずれかが不良となり、また比較例4のように必要な熱収縮率に到達しないと収縮仕上がり性が不良となり、優れた熱収縮性フィルムを得ることは難しいことが

分かる。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体と、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を主成分として配合してなる混合重合体において、該混合樹脂の損失弾性率のピークを特定範囲に調整することによって、優れた収縮仕上がり性を有し、かつフィルム剛性、自然収縮性が優れているポリスチレン系熱収縮性フィルムを得ることができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)